

04242885 \*\*Image available\*\*

ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND BATTERY USING IT

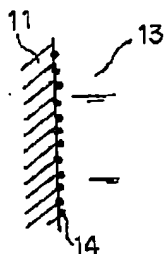
PUB. NO.: 05-234585 JP 5234585 A]  
PUBLISHED: September 10, 1993 (19930910)  
INVENTOR(s): NAKANE IKUROU  
YOSHIMURA SEIJI  
FURUKAWA SANEHIRO  
APPLICANT(s): SANYO ELECTRIC CO LTD [000188] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 04-072391 [JP 9272391]  
FILED: February 21, 1992 (19920221)  
INTL CLASS: [5] H01M-004/02; H01M-004/40; H01M-010/40  
JAPIO CLASS: 42.9 (ELECTRONICS -- Other)  
JOURNAL: Section: E, Section No. 1477, Vol. 17, No. 683, Pg. 55,  
December 15, 1993 (19931215)

ABSTRACT

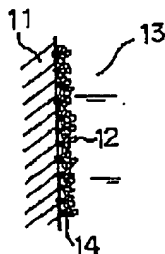
PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery, having high charging efficiency and a long cycle life by uniformly adhering metallic powder, difficult to produce an intermetallic compound with lithium metal, on a surface of base material composed of the lithium metal.

CONSTITUTION: Metallic powder 14 is uniformly adhered to a surface of a lithium negative electrode 11 before charging. With the progress of the charging, electric deposition lithium 12 is deposited from an electrolyte 13 with individual powder 14 as a core. The electric deposition lithium 12 is difficult to fall from the negative electrode 11 because of the density of an electric deposition condition. As the metallic powder 14, metal not producing an intermetallic compound reacting with lithium metal such as nickel, cobalt, iron, molybdenum, copper, and tungsten, etc., and effectively controlling the deposition of dendritic electric deposition lithium, is used independently or used with jointly two or more kinds. A mean grain diameter is preferable not more than 10. $\mu$ m, and exceeding this value causes the sparseness of the electric deposition condition and easy falling of the metallic powder from the electrodes.

(a)



(b)



**This Page Blank (uspto)**

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009630102    \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1993-323651/199341  
XRAM Acc No: C93-143808  
XRPX Acc No: N93-249567

Non-aq. electrolytic sec. battery - has negative electrode prepd. by  
sticking powder of nickel@, iron@, copper@ or tungsten@ uniformly to  
surface of lithium@ base NoAbstract

Patent Assignee: SANYO ELECTRIC CO (SAOL )  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5234585	A	19930910	JP 9272391	A	19920221	199341 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9272391 A 19920221

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5234585	A		8	H01M-004/02	

Title Terms: NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC; SEC; BATTERY; NEGATIVE; ELECTRODE;  
PREPARATION; STICK; POWDER; NICKEL; IRON; COPPER; TUNGSTEN; INIFORM;  
SURFACE; LITHIUM; BASE; NOABSTRACT

Derwent Class: L03; M22; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/02

International Patent Class (Additional): H01M-004/40; H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E01B5; M22-H03G

Manual Codes (EPI/S-X): X16-E08A

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-234585

(43)公開日 平成5年(1993)9月10日

(51)Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/02  
4/40  
10/40D  
Z

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-72391

(22)出願日 平成4年(1992)2月21日

(71)出願人 000001899

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 中根 育朗

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 宮村 晴司

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 古川 修弘

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

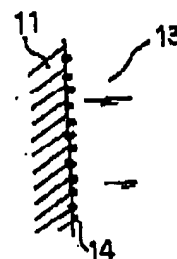
(54)【発明の名称】 非水系電解質二次電池用電極及びそれを使用してなる電池

(57)【要約】

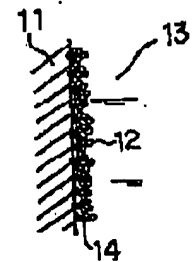
【構成】リチウム金属からなる基材の表面に、前記リチウム金属との金属間化合物を生成しにくい金属粉末を一緒に付着させてなる。

【効果】本発明電極は、充電時にデンドライト状電析リチウムの析出が少ないため、充放電効率の高い、サイクル寿命の長い非水系電解質二次電池を得ることを可能にする。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム金属からなる基材の表面に、前記リチウム金属との金属間化合物を生成しにくい金属粉末を一緒に付着させてなる非水系電解質二次電池用電極。

【請求項2】前記金属粉末の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項1記載の非水系電解質二次電池用電極。

【請求項3】請求項1又は2記載の非水系電解質二次電池用電極を負極に使用してなる非水系電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水系電解質二次電池用電極及びそれを使用してなる電池に係わり、特に充電時に析出するデンドライト状（樹枝状）電析リチウムを可及的に抑制することを目的とした電極表面の物性の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】非水系電解質二次電池の負極としては、リチウム金属を圧延、あるいは押出しにより板状にしたものなどが一般に使用されている。

【0003】しかしながら、かかるリチウム金属からなる電極を使用した場合、充電時にその表面にデンドライト状の電析リチウムが析出し易い。図9は、この様子を模式的に示す断面図であり、図9(a)は、充電前の状態を示し、図9(b)は充電後の状態を示す。当初、図9(a)に示す状態にあったリチウム負極91の表面には、充電が進むにつれて、図9(b)に示すように、電析リチウム92が電解液93からデンドライト状に析出する。このデンドライト状電析リチウムは電析状態が疎でありリチウム負極91から脱落し易い。電析リチウムの負極からの脱落は、充放電効率の低下をもたらす。このため、従来のこの種の電池のサイクル寿命は70～80サイクルという短いものであった。このようなことからデンドライト状電析リチウムの析出の少ない負極材料の開発が要請されていたのである。

【0004】そこで、鋭意研究した結果、本発明者らは、この問題は電析リチウムの電極表面への析出が局部的に集中して起こることに起因すると考え、その析出が電極表面の全体において一緒に起こるようにすれば、これを解決し得るとの知見を得た。

【0005】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであって、その目的とするところは、デンドライト状電析リチウムの析出の少ない非水系電解質二次電池用電極、及び、それを使用してなる充放電効率の高い、それゆえサイクル寿命の長い非水系二次電池を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水系電解質二次電池用電極（以下、「本発明電極」と称する。）は、リチウム金属からなる

基材の表面に、前記リチウム金属との金属間化合物を生成しにくい金属粉末を一緒に付着させてなる。

【0007】本発明電極は、電析リチウムの生成が電極表面で局部的に集中して起こるために生じていた従来の電極におけるデンドライト状電析リチウムの析出を、電極表面に電析リチウムの析出のための「核」となるべき金属粉末を予め一緒に付着させておくことにより、抑制せんとするものである。

【0008】換言すれば、本発明電極は、電析リチウムの析出する部位が少なかったリチウム電極の表面に、多数の金属粉末を一緒に付着させてその析出部位を増やすことにより、均一且つ緻密な電析リチウムが析出し得るようにしたものである。

【0009】図1は、この様子を模式的に示す断面図であり、図1(a)は、充電前の状態を示し、リチウム負極11の表面に、一緒に金属粉末14、14、…を付着させてある。当初、図1(a)に示す状態にあったリチウム負極11の表面には、充電が進むにつれて、図1(b)に示すように、電析リチウム12が各金属粉末14を核として電解液13から析出する。この電析リチウム12は、電析状態が緻密であるため、リチウム負極11から脱落することが少ない。

【0010】本発明における金属粉末は、リチウム金属と反応して金属間化合物を生成し難い金属である。この理由は、リチウム表面上に付着させる金属としてリチウムと容易に金属間化合物を生成する金属を使用すれば、リチウムと前記金属粉末とが反応して金属間化合物の層が生成する。ここで一般的に金属間化合物は極めて脆弱であるため、充電によりその表面にリチウムを析出させた場合、充電されたリチウムは脆弱な金属間化合物上に析出することとなり、充電リチウムが容易に剥離し易くなる。したがって、リチウムの脱落が生じ易くなり、サイクル特性が劣化するためである。

【0011】本発明における好適な金属粉末としては、ニッケル、コバルト、鉄、モリブデン、銅、タングステンなどの金属の粉末（粒子）が挙げられるが、リチウム金属と反応して金属間化合物を生成せず、且つ、デンドライト状電析リチウムの析出を有効に抑制し得るものであれば、これらに特に限定されない。これらの金属粉末は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0012】金属粉末は、後述の実施例に示されるように、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、電極反応に本来関与しない金属粉末の量が大きくなるため電池のエネルギー密度や容量が低下したり、また電析リチウムの電析状態が疎となり電極から脱落して充放電効率が低下し、その結果サイクル寿命が短くなったりする傾向があるので好ましくない。

【0013】金属粉末をリチウム金属からなる基材の表

面に付着させるための方法は特に制限されず、たとえば金属粉末にテトラヒドロフラン等の有機溶剤を加えて混合ペーストとした後、これをドクターブレードを用いて基材に塗布し、加圧、乾燥する方法が挙げられる。

【0014】本発明に係る非水系電解質二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、上述したデンドライト状電析リチウムの析出の少ない電極が負極に使用されてなる。このため、従来の電池に比し充放電効率が高く、それゆえまたサイクル寿命も長い。

【0015】本発明電池の負極以外の他の部材については特に制限されず、非水系電解質二次電池用として従来使用されている種々の材料を使用することが可能である。

【0016】すなわち、正極材料（活物質）としては、金属酸化物（ $MnO_2$ 、改質 $MnO_2$ 、重質化 $MnO_2$ 、 $MoO_2$ 、 $CuO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CrO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $NiOOH$ など）；金属硫化物（ $FeS$ 、 $TiS_2$ 、又は $MoS_2$ など）；金属セレン化物（ $TiSe_2$ など）； $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 及び $Ni$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属と $S$ との複合酸化物など、従来既知の種々の材料を使用することができる。

【0017】本発明電池の正極は、たとえば上記した正極材料をアセナレンブラック、カーボンブラック等の導電剤及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）等の結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体としてのアルミニウムやステンレス製の箔やラミネート板に圧延して、 $50\sim 250^\circ C$ 程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0018】また、本発明電池の非水系電解質についても、特に制限されず、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の溶媒又はこれらと低沸点溶媒との混合溶媒に $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 等の遊離を溶かした溶液など、種々の液体電解質を使用することができる。

【0019】上記した液体電解質に代えて、 $LiI$ （ヨウ化リチウム）や、リチウム塩をポリエチレンオキシド（PEO）に溶かしたもの等の固体電解質を使用するようにすれば、これをセパレータに装用することができるため、電池のエネルギー密度を高めることができるとともに、オールソリッドステート化により液漏れのない、メンテナンスフリーの電池が得られるので、信頼性の点で有利である。

【0020】

【作用】本発明電池においては、金属粉末をリチウム金属からなる基材の表面に一様に付着させてなる電極が負極として使用されているので、充電時、それぞれの金属粉末を核として電析リチウムが緻密に析出し、電析状態

が疎なデンドライト状電析リチウムは殆ど析出しない。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0022】（実施例1～5）本発明電極を負極とする扁平型の非水系二次電池（本発明電池）を作製した。

〔正極の作製〕活物質としての二酸化マンガンと、導電剤としてのアセナレンブラックと、これら両者の結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比80:10:10で混合して正極合剤を得た。この正極合剤を鋳型成形して、円板状の正極を作製した。

【0023】〔負極の作製〕平均粒径が $1\mu m$ 、 $3\mu m$ 、 $5\mu m$ 、 $10\mu m$ 、 $30\mu m$ の5種のニッケル粉末95重量部（以下、「部」と略記する。）のそれぞれに、テトラヒドロフラン（THF）を5部混合して5種のペーストを得、これらのペーストをドクターブレードを用いて、圧延、打ち抜きにより予め作製しておいた5枚のリチウム金属からなる円板状の基材の表面に $40\mu m$ 程度の塗布厚で塗布した。次いで、それぞれを $20kg/cm^2$ で加圧してニッケル粉末をリチウム金属板に付着させた後、乾燥して5種の電極（負極）を作製した。なお、基材に付着しなかった過剰のニッケル粉末は、軟質ゴム製のヘラを用いて払拭除去した。このようにして得た電極の表面を電子顕微鏡にて観察したところ、いずれの電極もニッケル層を形成するニッケル粉末のうちの一部分がリチウム金属板の中にその粉末の一部分を埋没させており、このニッケル粉末の埋没部分がアンカーとなってニッケル層を基材に強固に付着させていることが分かった。

【0024】〔非水系電解液の調製〕プロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒に過塩素酸リチウムを1モル/リットル溶かして非水系電解液を調製した。

【0025】〔電池の作製〕以上の正負両電極及び非水系電解液を用いて5種の扁平型の二次電池（電池寸法：直径 $25mm$ 、厚み： $3.0mm$ ）を作製した。セパレータとしては、ポリプロピレン製の微孔性薄膜を用い、これに非水系電解液を含浸させた。負極の作製において、平均粒径 $1\mu m$ 、 $3\mu m$ 、 $5\mu m$ 、 $10\mu m$ 、 $30\mu m$ の各ニッケル粉末を使用した電池を、順にそれぞれ電池BA1、電池BA2、電池BA3、電池BA4、電池BA5とする。

【0026】図2は作製した扁平型の本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり（電池BA2～BA5も同様）、同図に示す本発明電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極を隔離するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁バックキング8などからなる。正極1及び負

極2は、非水系電解質を含浸したセパレータ3を介して対向して正負両極4、5が形成する電池ケース内に収容されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池BA1内部で生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになってい

【0027】これらの本発明電池のそれぞれについて、下記の充電及び放電条件で、充放電サイクル試験を行った。放電時に電池電圧が2.0V以下になるのが5時間以内(すなわち初期の放電容量の半分以上)になるまでのサイクル数(回)をサイクル寿命とした。

充電条件: 電流値 3mA

充電時間 10時間(ただし、充電時の電池電圧が3.5Vになった時点で充電を終了した。)

放電条件: 電流値 3mA

放電時間 10時間(ただし、放電時の電池電圧が2.0Vになった時点で放電を終了した。)

結果を、図3に示す。

【0028】図3は、各電池の3mA(定電流放電)におけるサイクル特性を、縦軸にサイクル寿命(回)を、また横軸にニッケル粉末の平均粒径( $\mu\text{m}$ )をとって表したグラフである。

【0029】(実施例6~10)ニッケル粉末95部に代えて、平均粒径が1 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ の5種のコバルト粉末を同じ部数を用いたこと以外は実施例1~5と同様にして本発明電池BA6~BA10(電池番号の大きいものほど平均粒径の大きい金属粉末を使用した電池である。以下の実施例についても同様である。)を作製した。これらの本発明電池のそれぞれについて、実施例1~5と同様にして充放電サイクル試験を行った結果を、図4に示す。

【0030】(実施例11~15)ニッケル粉末95部に代えて、平均粒径が1 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ の5種の鉄粉末を同じ部数を用いたこと以外は実施例1~5と同様にして本発明電池BA11~BA15を作製した。これらの本発明電池のそれぞれについて、実施例1~5と同様にして充放電サイクル試験を行った結果を、図5に示す。

【0031】(実施例16~20)ニッケル粉末95部に代えて、平均粒径が1 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ の5種のモリブデン粉末を同じ部数を用いたこと以外は実施例1~5と同様にして本発明電池BA16~BA20を作製した。これらの本発明電池のそれぞれについて、実施例1~5と同様にして充放電サイクル試験を行った結果を、図6に示す。

【0032】(実施例21~25)ニッケル粉末95部に代えて、平均粒径が1 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ の5種の銅粉末を同じ部数を用いたこと以外は実施例1~5と同様にして本発明電池BA21~BA

25を作製した。これらの本発明電池のそれぞれについて、実施例1~5と同様にして充放電サイクル試験を行った結果を、図7に示す。

【0033】(実施例26~30)ニッケル粉末95部に代えて、平均粒径が1 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ の5種のタングステン粉末を同じ部数を用いたこと以外は実施例1~5と同様にして本発明電池BA26~BA30を作製した。これらの本発明電池のそれぞれについて、実施例1~5と同様にして充放電サイクル試験を行った結果を、図8に示す。

【0034】(比較例1)表面に金属粒子を付着させずにリチウム金属からなる基材をそのまま負極として使用したこと以外は実施例1~5と同様にして、比較電池BC1を作製し、充放電サイクル試験を行った。結果を、先の図3~8に收載して示す。

【0035】図3~図8より明らかなように、本発明電極を用いた電池BA1~BA30は比較電池BC1に比し、いずれも充放電サイクル特性に優れていることが分かる。特に、平均粒径が10 $\mu\text{m}$ を越えないものを使用した電池が優れていることが分かる。

【0036】叙上の実施例では本発明電極を扁平型電池の負極として使用する場合の具体例について説明したが、電池の形状は特に制限されず、円筒型、角型など、本発明は種々の形状の非水系電解質二次電池に適用することができる。

【0037】

【発明の効果】本発明電極は、充電時にデンドライト状電析リチウムの析出が少ないため、充放電効率の高い、サイクル寿命の長い非水系電解質二次電池を得ることを可能にするなど、本発明は優れた特有の効果奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電極における充電時の電析リチウムの析出状態を示す断面図である。

【図2】本発明電極を用いた扁平型電池の模式的断面図である。

【図3】金属粉末(ニッケル)の平均粒径とサイクル寿命との関係を示すグラフである。

【図4】金属粉末(コバルト)の平均粒径とサイクル寿命との関係を示すグラフである。

【図5】金属粉末(鉄)の平均粒径とサイクル寿命との関係を示すグラフである。

【図6】金属粉末(モリブデン)の平均粒径とサイクル寿命との関係を示すグラフである。

【図7】金属粉末(銅)の平均粒径とサイクル寿命との関係を示すグラフである。

【図8】金属粉末(タングステン)の平均粒径とサイクル寿命との関係を示すグラフである。

【図9】従来の電極における充電時のデンドライト状電析リチウムの析出状態を示す断面図である。

【符号の説明】



BA1 本発明電池

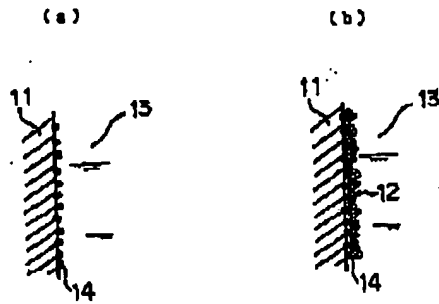
2 負極

11 リチウム負極(リチウム金属からなる基材)

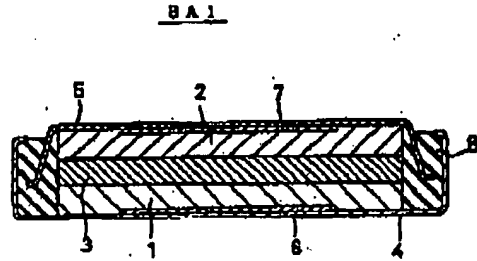
13 電解液(非水系電解質)

14 金属粉末

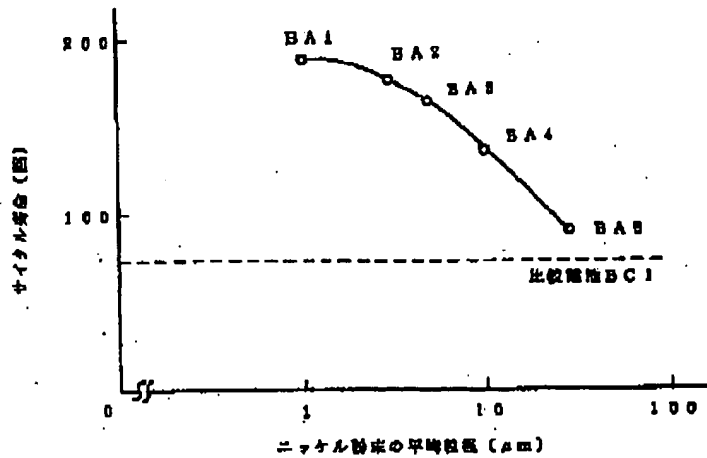
【図1】



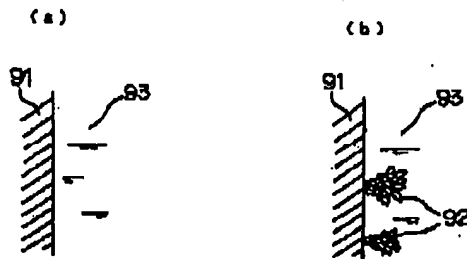
【図2】



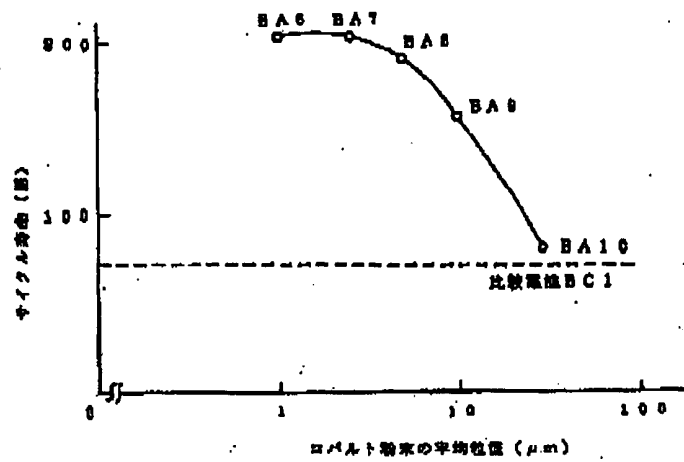
【図3】



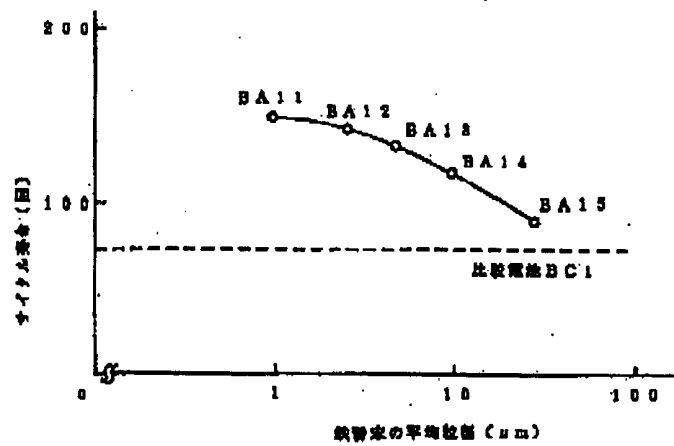
【図9】



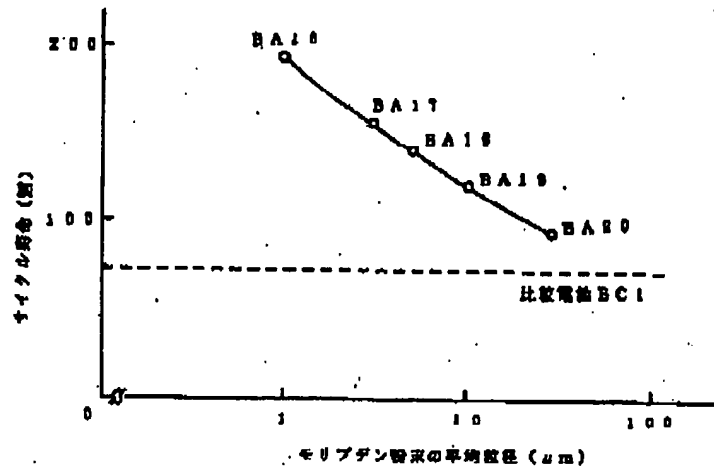
【図4】



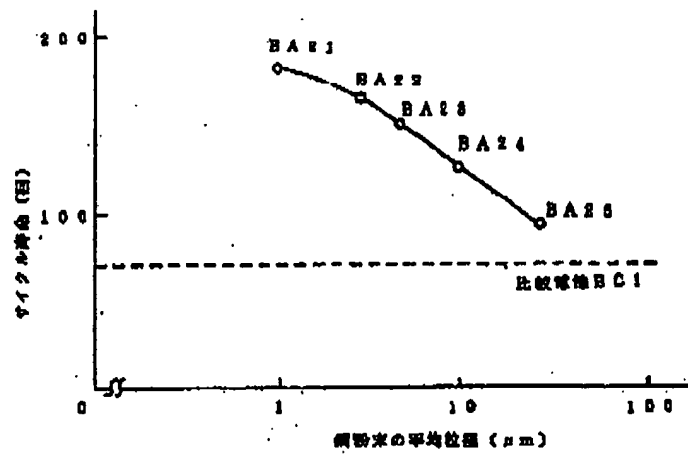
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

